

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年3月13日 (13.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/021089 A1

(51) 国際特許分類⁷: F01N 3/02, B01D 39/20, 53/94, 46/00,
B28B 3/20, B01J 35/04, F01N 3/28

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 近藤 隆宏
(KONDO,Takahiro) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
Aichi (JP). 市川 結輝人 (ICHIKAWA,Yukihito) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08591

(22) 国際出願日: 2002年8月27日 (27.08.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE,Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

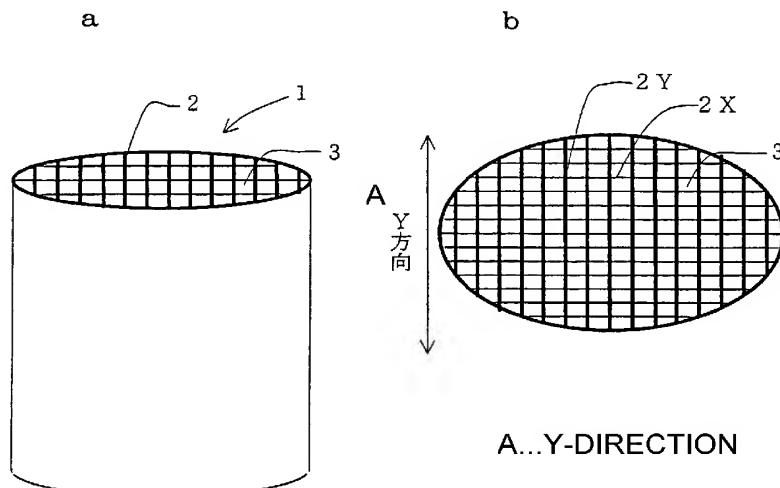
(30) 優先権データ:
特願2001-261897 2001年8月30日 (30.08.2001) JP
特願2002-238253 2002年8月19日 (19.08.2002) JP

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,

[続葉有]

(54) Title: HIGH STRENGTH HONEYCOMB STRUCTURE, METHOD OF MOLDING THE SAME, AND HONEYCOMB STRUCTURE CONVERTER

(54) 発明の名称: 高強度ハニカム構造体、その成形方法及びハニカム構造コンバーター



(57) Abstract: A honeycomb structure capable of suppressing a decrease in isostatic strength attendant on the thinning of the honeycomb structure, a honeycomb structure converter, and a method of molding such honeycomb structure are provided. A honeycomb structure (1) having a number of throughflow holes (3) partitioned off by partition walls (2) and extending axially therethrough. A honeycomb structure (1) characterized in that the thickness (TY) of a partition wall (2Y) whose longitudinal direction is one direction (Y-direction) in a section normal to the axial direction of a honeycomb structure (1) is greater than the thickness (TX) of a partition wall (2X) whose longitudinal direction is the other direction; and a honeycomb structure converter. A honeycomb structure molding method for molding the above-mentioned honeycomb structure. A method of molding honeycomb structures characterized by effecting extrusion molding such that the Y-direction is the direction of gravity.

[続葉有]

WO 03/021089 A1



TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(57) 要約:

ハニカム構造体の薄肉化に伴うアイソスタティック強度の低下を抑制できるハニカム構造体、そのハニカム構造コンバーター及びそのハニカム構造体の製造方法を提供する。

隔壁2により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔3を有するハニカム構造体1である。ハニカム構造体1の軸方向に対する垂直断面における長手方向が一の方向(Y方向)である隔壁2Yの厚さ(TY)が、長手方向が他の方向である隔壁2Xの厚さ(TX)よりも厚いことを特徴とするハニカム構造体及びハニカム構造コンバーターである。上記ハニカム構造体を成形するハニカム構造体の成形方法である。上記Y方向が重力方向となるよう押し出し成形することを特徴とするハニカム構造体の成形方法である。

明 紹 書

高強度ハニカム構造体、その成形方法及びハニカム構造コンバーター

技術分野

本発明は、高強度のハニカム構造体に関し、特に隔壁の平均厚さが薄くても、良好なアイソスタティック強度及び／又はキャニング強度を示すハニカム構造体及びそのハニカム構造体を用いたハニカム構造コンバーターに関する。本発明はさらに、良好なアイソスタティック強度及び／又はキャニング強度を示すハニカム構造体の成形方法に関する。

背景技術

ハニカム構造体は、フィルター、触媒担体などに広く用いられており、特に自動車エンジン等の内燃機関の排ガス浄化用触媒コンバーターにおける触媒担体、ディーゼルエンジンの排ガス浄化用フィルター等として多く用いられている。

ハニカム構造体が自動車などの排ガス浄化用触媒コンバーターにおける触媒担体などに用いられる場合、環境問題への配慮から、排ガス規制が年々強化される傾向にあり、これに対応すべく排ガス浄化触媒には浄化性能の向上が求められている。他方、エンジン開発の面からは、低燃費、高出力化の指向が顕著に示されており、このような状況に対応すべく、排ガス浄化触媒には圧力損失の低減も求められている。

そこで、こうした問題を解決するために、ハニカム構造体は、その隔壁や外周壁の厚さをいっそう薄くすることで、通気性を高めて圧力損失を低減しつつ、しかも排ガス浄化触媒を軽量化して熱容量を低減し、暖機時の浄化性能を向上させる動きが強まっている。

この様な用途においては、ハニカム構造体を金属製のキャンなどに把持材を介して把持して、例えば触媒コンバーターとして使用されるが、使用の際にキャンとハニカム構造体のずれが起こらないよう一定の強度で把持する必要があり、これに耐えるため、アイソスタティック強度が要求される。また、キャンに把持材を介して把持（以下、キャニングという）した場合の破壊を抑制することも要求

される。従って、熱容量の低減等の要求によりハニカム構造体を薄肉化した際のアイソスタティック強度の低下及び／又はキャニングに対する耐性（以下キャニング強度という）の低下を抑制する必要がある。

隔壁の薄肉化に伴うハニカム構造体の強度低下を解決する手段としては、例えば特公昭54-110189号公報において、ハニカム担体の横断面中心方向へ隔壁厚さを規則的に薄くした構造が提案されている。また、特開昭54-150406号公報又は特開昭55-147154号公報において、外周部のセル隔壁を内部のセル隔壁よりも厚くした構造が提案されている。しかし、これらの構造でも、隔壁の更なる薄肉化に伴うアイソスタティック強度の低下を十分に抑制することはできず、キャニング強度の低下を効果的に抑制することはできなかった。

。

さらに、再公表特許（国際公開番号WO 98/05602）には、隔壁平均厚さTが0.05～0.13mm、周壁平均厚さがTよりも大であり、隔壁と周壁の平均接触幅Wとの関係が、 $W > T$ 、かつ、 $0.7 \geq W \geq - (T/4) + 0.18$ であるセラミック製ハニカム構造体が提案されている。しかし、このセラミック製ハニカム構造体は、ハンドリング時のふち欠け防止では一定の効果を発揮するものの、アイソスタティック強度の向上において必ずしも十分に満足し得るものではなく、キャニング強度の低下を効果的に抑制することはできなかった。

発明の開示

本発明は上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ハニカム構造体の薄肉化に伴うアイソスタティック強度及び／又はキャニング強度の低下を抑制できるハニカム構造体及びハニカム構造コンバーターを提供することにある。

本発明の他の目的は、上記ハニカム構造体の提供に際し、アイソスタティック強度及び／又はキャニング強度の低下を抑制できる成形方法を提供することにある。

本発明者らが鋭意検討した結果、ハニカム構造体の軸方向に対する垂直断面における長手方向が一の方向（Y方向）である隔壁の厚さ（TY）を他の隔壁の厚

さより厚くすることにより、等方加圧に対する強度であるアイソスタティック強度が向上することを見出した。さらに、長手方向がY方向である隔壁において所定範囲内にある隔壁の厚さを厚くすることにより、キャニングした場合の破壊を抑制できることを見出した。

即ち本発明は、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、前記ハニカム構造体の軸方向に対する垂直断面における長手方向が一の方向（Y方向）である隔壁の厚さ（TY）が、長手方向が他の方向である隔壁の厚さ（TX）よりも厚いことを特徴とするハニカム構造体を提供するものである。

本発明において、上記TXとTYとの関係が、 $1.10 \leq TY / TX \leq 1.50$ であることが好ましく、 $10 \mu m \leq TX \leq 115 \mu m$ であることが好ましい。また、ハニカム構造体の開口率が60%～95%であることが好ましい。さらに、流通孔の断面形状が多角形であることが好ましく、該多角形が正方形、長方形、三角形及び六角形から選ばれた1又は2以上の多角形であることがさらに好ましい。本発明において、さらにハニカム構造体の軸方向に対する垂直断面形状が楕円形状、長円（レーストラック）形状又は異形形状であって、断面の短径方向がY方向であることが好ましく、ハニカム構造体の外周部における隔壁の厚さが内周部における隔壁の厚さよりも厚いことも好ましい。さらに、ハニカム構造体の外周部における隔壁の厚さが内周部における隔壁の厚さよりも厚いことが好ましい。また、ハニカム構造体が、隔壁を囲繞する円筒状の外周壁を有し、前記ハニカム構造体の軸方向に対する垂直断面において、前記断面の中心からY方向に對して、35度方向に延びる一の線と前記外周壁との一の交点をO₁点、75度方向に延びる一の線と外周壁との一の交点をP₁点とし、O₁点からY方向へ延びる線と外周壁との交点をO₂点、P₁点からY方向へ延びる線と外周壁との交点をP₂点とした場合に、O₁点とP₁点とを外周壁に沿って結ぶ円弧と、P₁点とP₂点とを結ぶ直線と、P₂点とO₂点とを外周壁に沿って結ぶ円弧と、O₂点とO₁点とを結ぶ直線とにより囲まれた範囲内の隔壁における長手方向がY方向である隔壁の少なくとも一部の厚さが、他の隔壁の厚さよりも厚いことが好ましい。また、ハニカム構造体が、隔壁を囲繞する長円筒状又は楕円筒状の外周壁、及び前記ハニカム構

造体の軸方向に対する垂直断面におけるY方向が長円又は橢円形である断面形状の短径方向である隔壁を有し、前記断面において、前記断面の中心からY方向に對して、35度方向に延びる一の線と前記外周壁との一の交点をO₁点、85度方向に延びる一の線と外周壁との一の交点をP₁点とし、O₁点からY方向へ延びる線と外周壁との交点をO₂点、P₁点からY方向へ延びる線と外周壁との交点をP₂点とした場合に、O₁点とP₁点とを外周壁に沿って結ぶ円弧と、P₁点とP₂点とを結ぶ直線と、P₂点とO₂点とを外周壁に沿って結ぶ円弧と、O₂点とO₁点とを結ぶ直線とにより囲まれた範囲内の隔壁における長手方向がY方向である隔壁の少なくとも一部の厚さが、他の隔壁の厚さよりも厚いことも好ましい。

本発明はさらに、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する上記ハニカム構造体が金属ケース内にキャニングされてなるハニカム構造コンバーターを提供するものである。本発明のハニカム構造コンバーターにおいて、上記所定の範囲内の隔壁における長手方向がY方向である隔壁の少なくとも一部の厚さが他の隔壁の厚さより厚いハニカム構造体が、2つに分割された金属ケースによってキャニングされ、一体化されてなることも好ましい。

本発明はまた、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する上記ハニカム構造体を成形するハニカム構造体の成形方法であって、上記Y方向が重力方向となるよう押出成形することを特徴とするハニカム構造体の成形方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

図1 (a) は本発明の一実施態様におけるハニカム構造体の模式的な斜視図である。図1 (b) は図1 (a) のハニカム構造体の模式的な上面図である。

図2 (a) は流通孔が正方形である本発明のハニカム構造体の断面拡大模式図である。図2 (b) は流通孔が長方形である本発明のハニカム構造体の断面拡大模式図である。図2 (c) は流通孔が三角形である本発明のハニカム構造体の断面拡大模式図である。図2 (d) は流通孔が六角形である本発明のハニカム構造体の断面拡大模式図である。

図3 は本発明の別の実施態様におけるハニカム構造体の模式的な上面図である

図4は本発明のハニカム構造体の断面形状の一例である。

図5は本発明のハニカム構造体の断面形状の他の一例である。

図6は本発明のハニカム構造体の断面形状の他の一例である。

図7は本発明のハニカム構造体の断面形状の他の一例である。

図8は本発明のハニカム構造体の断面形状の他の一例である。

図9は本発明のハニカム構造体の断面形状の他の一例である。

図10は本発明のハニカム構造体の断面形状の他の一例である。

図11(a)及び図11(b)は本発明のハニカム構造体の好適な実施形態を示す模式的な断面拡大図である。

図12は本発明のハニカム構造体の別の一例を示す模式的な断面図である。

図13は本発明のハニカム構造体のさらに別の一例を示す模式的な断面図である。

図14はハニカム構造体のキャニング時に、ハニカム構造体にかかる圧力分布の一例を示すグラフである。

図15はハニカム構造体のキャニング時に、ハニカム構造体にかかる圧力分布の別の一例を示すグラフである。

図16は金属容器内へのセル構造体の押し込み方法の一例を示す一部切り欠き説明図である。

図17は金属容器内へセル構造体を収納するための巻き絞め方法の一例を示す斜視図である。

図18は金属容器内へセル構造体を収納するためのクラムシェル方法の一例を示す斜視図である。

図19は本発明の成形方法に使用する押出成形装置の一例を示す側面模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を好適な実施の形態に基づいて説明するが本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。なお、以下において、特に断りのない限り、ハ

二カム構造体の断面とは、軸方向に対する垂直断面を意味する。

図1 (a)、図1 (b) は本発明に係るハニカム構造体の一実施形態を示す模式図である。図1 (a)、図1 (b) に示すように、本発明に係るハニカム構造体1は隔壁2により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔3を有する。本発明の重要な特徴は、ハニカム構造体の断面において、長手方向が一の方向 (Y方向) である隔壁2 Yの厚さが、その他の方向、例えば図2 (b) における長手方向がX方向である隔壁2 Xの厚さよりも厚いことである。ハニカム構造体1をこの様な構成とし、好適には押出成形時にY方向が重力方向となるように押出成形をすることにより、アイソスタティック強度が向上する。一の方向の隔壁厚さを厚くすることで外周からの等方加圧に対する強度であるアイソスタティック強度が向上するということは驚くべき効果であるが、その理由は、上記構成とすることにより、押出から焼成されるまでの間の隔壁2の変形が抑制され、設計通りの形状のハニカム構造体となる故に、隔壁2の変形による応力集中箇所が無くなるためではないかと考えられる。

本発明のハニカム構造体における流通孔3の断面形状に特に制限はないが、断面形状が多角形であることが、断面における長手方向が一の方向である隔壁の合計長さを一定割合以上確保できる点で好ましい。さらに、図2 (a) ~図2 (d) に示されるように、正方形、長方形、三角形又は六角形であると、断面における隔壁の長手方向が一の方向である隔壁の合計長さを比較的多く確保できるため好ましい。また、流通孔3の断面形状は総て同形状でなくともよく、1つのハニカム構造体中に異なる形状が2以上存在してもよい。

本発明において、流通孔3の断面形状が正方形又は長方形の場合は、図2 (a) 又は図2 (b) に示すように長手方向が何れか一の方向である隔壁を2 Yとし、この一部又は全部の厚さをこれと直交する方向 (X方向) が長手方向である隔壁2 Xの厚さよりも厚くすればよい。流通孔3の断面形状が三角形の場合は図2 (c) に示すように一の三角形の何れか一辺の方向をYとし、長手方向がY方向である隔壁、即ち選択した一辺とその延長線上にある隔壁及びこれと平行に延びる隔壁を2 Yとしその一部又は全部の厚さを他の方向が長手方向である隔壁2 Xの厚さよりも厚くすればよい。図2 (d) に示すように流通孔3の断面形状が六角

形の場合も三角形の場合と同様に、一の六角形の何れか一辺の方向をYとし、長手方向がY方向である隔壁、即ち選択した一辺とその延長線上にある隔壁及びこれと平行に延びる隔壁を2Yとしその一部又は全部の厚さを他の方向が長手方向である隔壁2Xの厚さよりも厚くすればよい。

本発明において、断面における長手方向が一の方向（Y方向）である隔壁2Yの厚さ（TY）とは、任意の隔壁2Yの厚さを意味し、長手方向が他の方向である隔壁2Xの厚さとは、長手方向が他の方向である総ての隔壁2Xの平均厚さを意味する。本発明のハニカム構造体において、長手方向が一の方向である総ての隔壁2Yの厚さが、隔壁2Xの平均厚さよりも厚いことが好ましいが、長手方向が一の方向である隔壁2Yの一部の厚さが隔壁2Xの平均厚さよりも厚いものでもよい。この場合は、図3に示すように、直線上につながった隔壁の単位で隔壁全体の厚さがより厚いことが好ましい。また、中央部、即ち直線上につながった隔壁の長さがより長い隔壁の厚さがより厚いことも好ましい。また、後に詳述するように、中央部からはずれた位置の所定の範囲にある補強部範囲にある隔壁の厚さが他の隔壁の厚さよりも厚いことも好ましい。

本発明のハニカム構造体において、TYとTXとの比、即ちTY/TXは、1.0より大きければ特に制限はないが、1.0に近すぎると本発明の効果が得られず、大きすぎると耐熱衝撃性が悪化し好ましくない。好ましい範囲は、TY/TXが1.10以上、さらに好ましくは1.15以上、最も好ましくは1.20以上であって、1.50以下、さらに好ましくは1.45以下、最も好ましくは1.40以下である。この場合において、TXと総てのTYが上記関係を満たすことも好ましいが、一部のTY、例えば後述する補強部範囲にあるTYが上記関係を満たすことも好ましい。

本発明のハニカム構造体において、長手方向がY方向以外の方向である隔壁の厚さ（TX）に特に制限はないが、薄すぎると本発明のハニカム構造体であっても押出が困難となり、また厚すぎると本発明のハニカム構造体でなくても十分なアイソスタティック強度が得られやすく本発明の効果が得られにくい。TXの好ましい範囲は、10μm以上、さらに好ましくは20μm以上、最も好ましくは30μm以上であり、115μm以下、さらに好ましくは100μm以下、最も

好ましくは95μm以下である。

本発明のハニカム構造体において、セル密度に特に制限はないが、セル密度が大きすぎる場合は単位断面積当たりの隔壁の数が多くなり、本発明のハニカム構造体でなくても隔壁の変形は起きにくく十分なアイソスタティック強度が得られやすく本発明の効果が得られにくい。同様に開口率にも制限はないが、開口率が大きすぎると本発明のハニカム構造体でも十分な強度が得られず、開口率が小さすぎると触媒担体としての性能が低下して好ましくない。開口率は、好ましくは60～95%、さらに好ましくは65%～92%、最も好ましくは70%～89%である。

本発明のハニカム構造体1の断面形状としては、例えば、図1(b)に示すように楕円形の他、図4～図10に示すような円、長円(レーストラック形)又は異形形状、例えば略三角形、略台形、略四角形又は左右非対称形状等とすることができます。中でも、楕円、長円、異形形状が短径と長径を有するため、本発明を適用する形状として好ましい。楕円形、長円形又は異形形状などの場合は、断面の長径方向をY方向としてもよいが、短径方向をY方向とすることがアイソスタティック強度を向上させる点から好ましい。

また、図11(a)、図11(b)に示すように、ハニカム構造体の外周部における隔壁の厚さを内周部における隔壁の厚さよりも厚くすることもキャニング強度を向上させる観点から好ましい。ここで、ハニカム構造体の最外周壁も隔壁に含まれる。この場合において、図11(b)に示すように、ハニカム構造体の最外周壁のみの厚さを厚くしてもよい、また図11(a)に示すように、外周側から数番目の流通孔を囲む隔壁の厚さを厚くしてもよい。なお、図11(a)及び図11(b)において、2Yの厚さが2Xの厚さよりも厚いことは言うまでもない。外周部の隔壁の厚さを厚くする範囲は、好ましくは、外周側から15番目の流通孔までの範囲、さらに好ましくは10番目の流通孔までの範囲である。この範囲内において、任意の隔壁の厚さを厚くしてもよいが、最外周壁側から何番目かの隔壁までの厚さを厚くすることが好ましい。好適な具体例としては、例えば外周壁に接する流通孔、即ち断面における最も外側の流通孔3_{a1}を1番目として内側へ3番目までの連続する流通孔、即ち流通孔3_{a1}～流通孔3_{a3}を各々囲繞する

隔壁2の厚さを約80μmとし、その他の隔壁、即ち上記80μmの隔壁よりも内側の隔壁の厚さを50μmとする様な形態が挙げられる。また、流通孔3_{a1}～流通孔3_{a3}を各々囲繞する隔壁2を80～100μm程度とし、その内側へ4番目～6番目までの連続する流通孔3_{a4}～3_{a6}を各々囲繞する隔壁2を60～80μm程度とし、さらにその内側へ7番目～10番目の連続する流通孔3_{a7}～流通孔3_{a10}を各々囲繞する隔壁2を50～60μm程度とし、その内側の隔壁を50μm程度とするような外周側から内側へ順次隔壁厚さを薄くするような形態も挙げられる。さらに、流通孔3_{a1}～流通孔3_{a10}を各々囲繞する隔壁2を80μmとし、その内側の隔壁を50μmとするような形態も挙げられる。

また、本発明のハニカム構造体における別の好ましい形態は、例えば図12に示すように、ハニカム構造体1が隔壁を囲繞する円筒状の外周壁7を有し、図12に示す断面において、断面中心8からY方向に対して35度方向に延びる線30と外周壁7との一の交点をO₁点、断面中心8からY方向に対して75度方向に延びる線32と外周壁7との一の交点をP₁点とし、O₁点からY方向へ延びる線43と外周壁7との交点をO₂点、P₁点からY方向へ延びる線41と外周壁7との交点をP₂点とした場合に、O₁点とP₁点とを外周壁に沿って結ぶ円弧40と、P₁点とP₂点とを結ぶ直線41と、P₂点とO₂点とを外周壁に沿って結ぶ円弧42と、O₂点とO₁点とを結ぶ直線43とにより囲まれた範囲内、即ち図12において斜線で示された範囲内（以後補強部範囲という）における長手方向がY方向である隔壁2Yの少なくとも一部の厚さが、他の隔壁、即ち長手方向が他の方向及び上記範囲外における長手方向がY方向である隔壁の厚さよりも厚いハニカム構造体である。以後、補強部範囲内にある長手方向がY方向である隔壁2Yを隔壁2Y_rといい、隔壁2Y_rの平均の厚さをHY_rという。

例えば図18に示すように、ハニカム構造体を、2つに分割された分割金属容器11a及び11bによって圧縮弾性材料5を介して収納、即ちキャニングした場合には、ハニカム構造体に対して図18における上下方向、即ち矢印方向に圧縮応力がかかるが、この応力は図14に示すように、ハニカム構造体の特定の位置において非常に高くなることが判明した。図14は、図18におけるハニカム構造体の断面中心から上下方向にある外周壁の位置を0度とし、断面中心から水

平方向、即ち 2 つの分割金属容器の接合部方向にある外周壁の位置を 90 度とした場合の各外周壁の位置における相対的な応力の強さを示したものである。

図 14 からわかるように、例えば図 12 に示すハニカム構造体において、隔壁 2 Y の Y 方向が図 18 における上下方向、即ち矢印で示される圧縮方向となるように、2 つの分割金属 11a、11b でキャニングし、隔壁 2 Y, をより大きな応力をうける位置に配置することにより、キャニング時又はキャニングされた後のハニカム構造体の破壊を抑制することができる。

図 12 において、補強範囲は、広いほうがキャニング強度の向上という観点から好ましいが、隔壁全体の薄壁化の観点からは、狭いほうが好ましい。従って、O₁点を示す角度（以下、O₁点角度という）、即ち、断面中心 8 から O₁点に延びる線と断面中心 8 から Y 方向（即ち 0 度方向）に延びる線 20 との為す角度は 35 度、さらに 45 度、特に 50 度であることが好ましい。同様に P₁点を示す角度（以下 P₁点角度という）即ち、断面中心 8 から P₁点に延びる線と断面中心 8 から Y 方向（即ち 0 度方向）に延びる線 20 との為す角度は 75 度、さらに 70 度、特に 65 度であることが好ましい。また、隔壁 2 Y, の一部を厚くしてもよく、全部の隔壁を厚くしてもよい。また、補強部範囲は、図 12 において左右 2 箇所にでき、何れか一方の補強部範囲内の隔壁 2 Y, の少なくとも一部が厚ければある程度の効果が得られるが、両方の補強部範囲内の隔壁 2 Y, の少なくとも一部が厚いことが好ましい。

ハニカム構造体が隔壁を囲繞する長円筒状又は橜円筒状の外周壁を有する場合、即ち、ハニカム構造体の断面形状が長円又は橜円の場合、図 14 と同様に応力分布を測定した例を図 15 に示すが、長円又は橜円の場合には、35～85 度、さらに 40～80 度に位置する外周部に大きな応力がかかることが判明した。従って、図 13 に示すように、ハニカム構造体 1 の断面における Y 方向が長円又は橜円である断面形状の短径方向、即ち 0 度方向である隔壁を有し、断面中心 8 から Y 方向に対して、35 度方向に延びる一の線 34 と外周壁 7 との一の交点を O₁ 点、85 度方向に延びる一の線 36 と外周壁 7 との一の交点を P₁ 点とし、O₁ 点から Y 方向へ延びる線 48 と外周壁 7 との交点を O₂ 点、P₁ 点から Y 方向へ延びる線 46 と外周壁 7 との交点を P₂ 点とした場合に、O₁ 点と P₁ 点とを外周壁に沿って

結ぶ円弧45と、P₁点とP₂点とを結ぶ直線46と、P₂点とO₂点とを外周壁に沿って結ぶ円弧47と、O₂点とO₁点とを結ぶ直線48とにより囲まれた範囲内、即ち斜線で示された補強部範囲内の隔壁における隔壁2Y_rの少なくとも一部の厚さが、他の隔壁の厚さよりも厚いことが好ましい形態である。

この場合に、断面円形の場合と同様の理由から、O₁点角度は、35度、さらに40度、特に50度であることが好ましい。P₁点角度は85度、さらに80度であることが好ましい。また、補強部範囲の隔壁2Y_rの一部を厚くしてもよく、全部を厚くしてもよい。また、補強部範囲は、図13において左右2箇所にでき、何れか一方の補強部範囲内の隔壁2Y_rの少なくとも一部が厚ければある程度の効果が得られるが、両方の補強部範囲内の隔壁の少なくとも一部が厚いことが好ましい。

図12又は図13に示す態様において、一部のTY/TXが小さい値でもキャニング強度向上の効果が得られる。また、本発明のハニカム構造体において、隔壁の軸方向の厚さは一般には一定であり、一定であることが好ましいが、一定でなくとも本発明の効果を相する程度の軸方向の範囲が本発明の範囲内に入ればよい。

本発明のハニカム構造体は、特に自動車などの内燃機関の排ガス浄化用に用いることが好ましいが、各種フィルターや触媒担体などの各種用途に用いることができる。また、本発明のハニカム構造体は、触媒コンバーター容器にキャニングにより組み込んで、ハニカム構造コンバーターとして使用することができる。この場合において、図16～図18に示すようにハニカム構造体1を圧縮弾性材料5とともに圧縮状態で金属容器11内にキャニングすることが好ましい。具体的なキャニング法としては、図16に示すガイド17を用いた押し込み方法（スタッフィング（S t u f f i n g）法）、図17に示す金属板11cを巻き付けて引っ張ることで面圧を付与し、金属板11cの合わせ部を溶接等で固定する巻き絞め方法（ターニキット（T o u r n i q u e t）法）、あるいは図18に示す2分割された金属容器11a、11bで負荷を与えるながら挟み込み、2つの金属容器11a、11bの合わせ面（つば）16a、16bの個所を溶接等で一体化容器とする方法（クラムシェル（C r a m-s h e l l）法）等が好適である。

本発明のハニカム構造体は、例えば、コーボライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、アルミニウムチタネート、ジルコニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる1種又は2種以上のセラミックスを材質とすることが好ましい。ここで、炭化珪素には、金属珪素と炭化珪素とからなるものも含まれる。この中で特にコーボライトは熱膨張係数が小さく、自動車エンジンの排ガス浄化用ハニカム構造体の材質として好適に用いられるため本発明においても特に好ましい。

本発明のハニカム構造体の製造方法に特に制限はないが、例えば上記のような材質の粉体にバインダー等を混合し、射出成形、押出成形などによって一定形状に成形した後、乾燥、焼成することにより製造することができる。この中でも押出成形により成形することが好適である。

コーボライトを材質とするハニカム構造体は、例えば、タルク、カオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、シリカの中から、コーボライト原料100%に対して化学組成が SiO_2 42~56質量%、 Al_2O_3 30~45質量%、 MgO 12~16質量%の範囲に入るように所定の割合に調合されたコーボライト化原料100質量部に、造孔剤としてグラファイトを15~25質量部、及びPET、PMMA、架橋ポリスチレン、フェノール樹脂等の合成樹脂を5~15質量部添加し、メチルセルロース類、界面活性剤を所定量添加後、水を適宜加えて混練し坏土とする。次いで、この坏土を真空脱気後、ハニカム構造に押出成形し、誘電乾燥もしくはマイクロ波乾燥、熱風乾燥法により乾燥した後、最高温度が1400~1435°Cの間となるような加熱工程で脱脂・焼成するという一連の工程により、製造することができる。

次にハニカム構造体の成形方法の発明について説明する。本成形方法の発明は、前述のハニカム構造体を成形するのに適した押出方法を提供するものである。本成形方法の発明の特徴は、前述のハニカム構造体におけるY方向が重力方向、即ち垂直となるように押出成形することである。これにより、隔壁の厚さが全体として薄くても隔壁の厚さがより厚い2Yの強度がより高いため押出時の自重による変形を防止することができ、応力集中箇所の発生を抑制することができるためアイソスタティック強度の低下を抑制することができる。

図19は、本発明の押出成形に好適に用いることができる押出成形装置の側面模式図であるが、押出機10中の杯土は、口金22を通って水平方向に押し出され、ハニカム成形体24が形成される。押し出された直後のハニカム成形体24は可塑性が大きく、隔壁が薄い場合、自重により隔壁が変形、挫屈しやすい。ここで、Y方向が重力方向、即ち厚さがより厚い隔壁2Yが垂直となるように押し出すことにより、重力方向の強度がより強くなり隔壁の変形、挫屈を抑制することができる。

本発明で用いる成形装置は、加熱及び加圧ができ押出機能があれば特に限定されず、プランジャータイプの押出機、土練機、一軸連続押出機、二軸連続混練機等を使用することができる。

さらに、本発明では、混練と成形が同時にできる二軸連続混練押出機等で、混練と成形を同時に行うこともできる。また、成形装置の温度制御手段に特に制限はなく、例えば、ヒーターによって温度制御するものであってもよく、油等を用いた熱媒循環によって温度制御するものであってもよく、これらを組み合わせたものでも良い。

本発明においては、口金22から出てきた成形物の冷却方法に特に制限はなく、例えば、空冷、霧吹きによる水冷等の方法を用いることができる。また、成形物を水中に通して急冷してもよい。なお、成形温度、押出速度、添加剤の種類、添加量にもよるが、本発明の押出方法においては特に強制的な冷却はをせず、室温冷却で隔壁の変形のない設計通りのハニカム構造体が得られうる。

口金22から押し出された直後の冷却温度は、成形バインダーが固化する温度であればよく、冷却時の応力を低減する観点からは、成形温度と冷却温度との差は小さいことが好ましく、冷却速度は遅いほうがよい。熱可塑性材料をバインダーとして使った場合、温度低下により冷却固化するため、表面のみを強固に固めてしまうと、高温である内部のセル部に亀裂欠陥を発生させる恐れがあるからである。本発明の成形方法は、成形温度と冷却温度の差が小さくても隔壁の変形のない設計通りのハニカム構造体が得られやすいため、内部亀裂の発生を抑制するという面でも有利である。

本発明のハニカム構造体の製造において、混練工程に用いることができる混練

設備としては、加熱及び加圧ができる設備であれば特に限定されず、一般的なニーダー、加圧ニーダー、二軸連続混練押出機等が使用できる。

連続成形においては、バインダーの微粒化が必要となるが、微粒化方法としては、例えばスプレードライヤー、凍結粉碎が適用できる。

成形体の焼成は、低温領域においては、成形バインダーの飛散曲線を考慮し、セル切れの発生のない条件を選択して行い、高温領域においては、気孔率、熱膨張率等の目標特性を付与できる条件を選択して行う。

また、ハニカム成形体の脱脂・焼成は、原料粉末の種類により、大気中、不活性雰囲気、真空中等を適宜選択すればよい。

例えば、酸化物であるコーチェライト組成混合粉末の場合、大気中で脱脂した後、大気中で焼成を行い、通常、単窯又はトンネル等の連続炉で脱脂・焼成を同時に行う。

上記のように製造されたハニカム構造体を自動車排ガス用の触媒に用いる場合には、セル通路内表面に γ アルミナ層を形成し、その γ アルミナ層の細孔内に触媒成分である白金、ロジウム、バナジウム等の貴金属成分を担持させた後、600℃前後の温度で触媒が焼き付けられる。

以下、本発明について実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

実施例1～6及び比較例1として、流通孔の断面形状が正方形、セル密度が62セル/ cm^2 (400セル/ in^2)、押出時に水平方向となる隔壁の平均厚さ (TX) が88.9 μm (3.5 mil)、全体の断面形状が直径8.6 mmの円形である円筒形コーチェライト質ハニカム構造体を作成した。

(実施例1)

タルク、ガオリン、水酸化アルミニウムの原料粉末を、それぞれ所定量秤量した後、混合し、原料バッチを得た。次に、混練工程として、得られた原料バッチに、原料バッチ100質量%に対して、メチルセルロース4質量%と、添加水を加え、混練装置により混練を行い、混練物を得た。この混練工程では、混練物が10℃になるように混練装置の温度を制御した。次に、得られた混練物を、真空

室に通して脱気し、混練物を練り直すことによって、円柱状の杯土を作成した。この円柱状の杯土を押出成形機に入れ、Y方向が重力方向（垂直方向）であり、軸方向が水平方向となるよう押し出すことにより、ハニカム成形体Aを得た。次にハニカム成形体Aを誘電乾燥及び熱風乾燥することにより水分を除去した。その後、最高温度約1450℃、最高温度保持時間8時間の条件で脱脂・焼成して、Y方向の隔壁の厚さ（TY）が約100μm（約3.85mm）、即ちTY/TXが1.1であるハニカム構造体Aを得た。

（実施例2～6）

実施例2～6として、表1に示すTY/TXとなるように、押出時に垂直方向となる総ての隔壁の厚さ（TY）を各々約107μm（約4.2mm）、約115μm（約4.5mm）、約125μm（約4.9mm）、約135μm（約5.2mm）及び約142μm（約5.6mm）とした以外は、実施例1と同様の方法でハニカム構造体B～Fを作成した。

（比較例1）

総ての隔壁の厚さを88.9μm（3.5mm）、即ちTY/TXを1.0とした以外は実施例1と同様の方法でハニカム構造体Gを作成した。

（隔壁の変形の評価）

実施例1～6及び比較例1で得られたハニカム構造体A～Gの隔壁を万能投影機によって観察し隔壁の変形を評価した。変形が確認できたものを○変形が確認できなかつたものを×として結果を表1に示した。比較例1のハニカム構造体Gの隔壁のみに変形がみられ、実施例1～6のハニカム構造体A～Fの隔壁には変形がみられなかつた。

(表1)

	TY μ m(mil)	TX μ m(mil)	TY/TX	隔壁の変形	アイソスタティック 強度	ESP
実施例1	100(3.85)	90(3.5)	1.1	○	○	○
実施例2	107(4.2)	90(3.5)	1.2	○	○	○
実施例3	115(4.5)	90(3.5)	1.3	○	○	○
実施例4	125(4.9)	90(3.5)	1.4	○	○	○
実施例5	135(5.2)	90(3.5)	1.5	○	○	○
実施例6	142(5.6)	90(3.5)	1.6	○	○	×
比較例1	90(3.5)	90(3.5)	1.0	×	×	○

(アイソスタティック強度の評価)

社団法人自動車技術会発行の自動車規格 J A S O 規格 M 5 0 5 - 8 7 に準拠して試験をし評価した。この試験はゴムの筒状容器にハニカム構造体を入れアルミ製板で蓋をして水中で等方加圧圧縮を行う試験で、コンバーターの缶体にハニカム構造体が外周面把持される場合の圧縮負荷加重を模擬した試験である。10 kgf/cm²の加圧に耐えられたものを○、耐えられずに破壊されたものを×としてその結果を表1に示した。比較例1のハニカム構造体Gのみが10 kgf/cm²の加圧に耐えられず破壊したが、実施例1～6のハニカム構造体A～Fは10 kgf/cm²の加圧によっても破壊されなかった。

(電気炉スポーリング性 (ESP) の評価)

室温より所定温度高い温度に保った電気炉に室温のハニカム構造体を入れて20分間保持後、耐火レンガ上へハニカム構造体を取り出し15分間以上自然放置した後、室温になるまで冷却した。外観を観察して金属棒でハニカム構造体外周部を軽く叩くことにより耐熱衝撃性を評価した。ハニカム構造体にクラックが観察されず、かつ打音が鈍い音でなく、金属音であれば合格とし、電気炉内温度を50℃ステップで順次上げていく毎に同様の検査を700℃になるまで繰り返した。700℃になっても外観及び打音に異常がみられなかったものを○、700℃又はこれに達するまでに外観又は打音に異常がみられたものを×として結果を表1に示した。実施例6のハニカム構造体Fのみが700℃に達するまでにクラックが確認されたが、他のハニカム構造体は700℃においてもクラックは確認

されず、ハニカム構造体Fは隔壁の厚さの違いが大きすぎたために、耐熱衝撃性が低下したことを示した。

(実施例 7～10、比較例 2)

ハニカム構造体の断面形状を直径118.4mmの円形、長さを100mmとし、O₁点角度及びP₁点角度を各々表2の角度とした補強部範囲内の隔壁2Y_rの厚さT_{Y_r}及びその他の隔壁の厚さを表2に示す厚さとした以外は実施例1と同様にハニカム構造体を作成した。なお、隔壁2Y_rの総ての隔壁厚さ及びその他の総ての隔壁厚さは、各々一定とした。

(実施例 11、比較例 3)

ハニカム構造体の断面形状を直径118.4mmの円形、長さを100mm、セル密度を93セル/cm²(600セル/in²)とし、O₁点角度、P₁点角度及び隔壁厚さを各々表2の角度及び厚さとした以外は実施例7と同様にハニカム構造体を作成した。

(実施例 12、比較例 4)

ハニカム構造体の断面形状を直径143.8mmの円形、長さを100mmとし、O₁点角度及びP₁点角度を各々表2の角度とした以外は実施例7と同様にハニカム構造体を作成した。

(実施例 13、14)

ハニカム構造体の断面形状を長径125.0mm、短径80.0mmの橜円形、長さを100mmとし、O₁点角度、P₁点角度及び隔壁厚さを各々表2の角度及び厚さとした以外は実施例7と同様にハニカム構造体を作成した。

(実施例 15、16、比較例 5)

ハニカム構造体の断面形状を長径147.0mm、短径95.0mmの橜円形、長さを100mmとし、O₁点角度、P₁点角度及び隔壁厚さを各々表2の角度及び厚さとした以外は実施例7と同様にハニカム構造体を作成した。

(実施例 17、18、比較例 6)

ハニカム構造体の断面形状を長径169.7mm、短径80.8mmの橜円形、長さを100mmとし、O₁点角度、P₁点角度及び隔壁厚さを各々表2の角度及び厚さとした以外は実施例7と同様にハニカム構造体を作成した。

(キャニング試験)

実施例7～18及び比較例2～6で得られたハニカム構造体を、図18に示す2つの分割金属容器11a、11bを用い、圧縮弾性材料5を介してクラムシェル法によってキャニングし、キャニング時の圧力によりハニカム構造体が破壊するか否かを調べ、結果を表2に示した。

(表2)

	断面形状 径(mm)、形状	セル密度 (セル数/ in ²)	隔壁厚さ(μm)		補強部範囲(度)		キャニング 試験
			他の隔壁	隔壁2Y _r	O ₁ 点角度	P ₁ 点角度	
実施例7	Φ118.4(円)	400	90	120	35	75	問題なし
実施例8	Φ118.4(円)	400	90	120	45	70	問題なし
実施例9	Φ118.4(円)	400	90	120	50	60	問題なし
実施例10	Φ118.4(円)	400	90	100	50	60	問題なし
比較例2	Φ118.4(円)	400	90	90	なし	なし	破壊
実施例11	Φ118.4(円)	600	90	110	50	60	問題なし
比較例3	Φ118.4(円)	600	90	90	なし	なし	破壊
実施例12	Φ143.8(円)	400	90	120	50	60	問題なし
比較例4	Φ143.8(円)	400	90	90	なし	なし	破壊
実施例13	125.0×80.0(楕円)	400	90	120	35	85	問題なし
実施例14	125.0×80.0(楕円)	400	90	100	35	85	問題なし
実施例15	147.0×95.0(楕円)	400	90	100	40	80	問題なし
実施例16	147.0×95.0(楕円)	400	90	100	50	70	問題なし
比較例5	147.0×95.0(楕円)	400	90	90	なし	なし	破壊
実施例17	169.7×80.8(楕円)	400	90	100	50	70	問題なし
実施例18	169.7×80.8(楕円)	400	90	100	60	70	問題なし
比較例6	169.7×80.8(楕円)	400	90	90	なし	なし	破壊

表2からわかるように、総ての隔壁厚さが同一である比較例2～6で得られたハニカム構造体は、キャニング時の圧力により破壊されたが、補強部範囲における長手方向がY方向である隔壁の厚さを厚くしたハニカム構造体は、破壊されなかつた。また、実施例10、14、16～18の結果からわかるように、隔壁厚さTX_rを90μmから100μmに、即ち11%増加しただけで良好な効果が得られた。また、断面円形状の場合には、O₁点角度及びP₁点角度を各々50度及び60度とした補強部範囲、断面楕円形状の場合にはO₁点角度及びP₁点角度を各々60度及び70度とした補強部範囲の隔壁厚さTY_rを厚くしただけで良好な効果が得られた。

産業状の利用可能性

以上のように、本発明のハニカム構造体は、長手方向が一の方向である隔壁の厚さ(TY)が、長手方向が他の方向である隔壁の厚さ(TX)よりも厚いため、押出時の変形が抑制され、アイソスタティック強度が向上した。また、補強部範囲のTY、即ちTY_rを厚くしただけでも良好なキャニング強度が得られた。また、本発明の押出方法を用いることにより上記効果が容易に達成された。従つて、本発明のハニカム構造体及びその製造方法は、フィルターや触媒担体などとして有用なものである。

請 求 の 範 囲

1. 隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカム構造体であって、前記ハニカム構造体の軸方向に対する垂直断面における長手方向が一の方向（Y方向）である隔壁の厚さ（TY）が、長手方向が他の方向である隔壁の厚さ（TX）よりも厚いことを特徴とするハニカム構造体。
2. 前記TXとTYとの関係が、
 1. $1.0 \leq TY / TX \leq 1.50$ であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。
3. TXが、 $1.0 \mu m \leq TX \leq 1.15 \mu m$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
4. ハニカム構造体の開口率が60%～95%であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のハニカム構造体。
5. 流通孔の軸方向に対する垂直断面形状が多角形であることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載のハニカム構造体。
6. 前記多角形が正方形、長方形、三角形及び六角形から選ばれた1又は2以上の多角形であることを特徴とする請求項5に記載のハニカム構造体。
7. ハニカム構造体の軸方向に対する垂直断面形状が橢円形状、長円形状又は異形形状であって、前記断面の短径方向がY方向であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載のハニカム構造体。
8. ハニカム構造体の外周部における隔壁の厚さが内周部における隔壁の厚さよりも厚いことを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載のハニカム構造体。
9. ハニカム構造体が、隔壁を囲繞する円筒状の外周壁を有し、前記ハニカム構造体の軸方向に対する垂直断面において、前記断面の中心からY方向に対して、35度の方向に延びる一の線と前記外周壁との一の交点をO₁点、75度方向に延びる一の線と外周壁との一の交点をP₁点とし、O₁点からY方向へ延びる線と外周壁との交点をO₂点、P₁点からY方向へ延びる線と外周壁との交点をP₂点とした場合に、

○₁点とP₁点とを外周壁に沿って結ぶ円弧と、P₁点とP₂点とを結ぶ直線と、P₂点と○₂点とを外周壁に沿って結ぶ円弧と、○₂点と○₁点とを結ぶ直線とにより囲まれた範囲内の隔壁における長手方向がY方向である隔壁の少なくとも一部の厚さが、他の隔壁の厚さよりも厚いことを特徴とする請求項1乃至8の何れか1項に記載のハニカム構造体。

10. ハニカム構造体が、隔壁を囲繞する長円筒状又は橢円筒状の外周壁、及び前記ハニカム構造体の軸方向に対する垂直断面におけるY方向が長円又は橢円形である前記断面形状の短径方向である隔壁を有し、

前記断面において、前記断面の中心からY方向に対して、35度方向に延びる一の線と前記外周壁との一の交点を○₁点、85度方向に延びる一の線と外周壁との一の交点をP₁点とし、○₁点からY方向へ延びる線と外周壁との交点を○₂点、P₁点からY方向へ延びる線と外周壁との交点をP₂点とした場合に、

○₁点とP₁点とを外周壁に沿って結ぶ円弧と、P₁点とP₂点とを結ぶ直線と、P₂点と○₂点とを外周壁に沿って結ぶ円弧と、○₂点と○₁点とを結ぶ直線とにより囲まれた範囲内の隔壁における長手方向がY方向である隔壁の少なくとも一部の厚さが、他の隔壁の厚さよりも厚いことを特徴とする請求項1乃至8の何れか1項に記載のハニカム構造体。

11. 隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する請求項1乃至10の何れか1項に記載のハニカム構造体が金属ケース内にキャニングされてなるハニカム構造コンバーター。

12. 隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する請求項9又は10に記載のハニカム構造体が、2つに分割された金属ケースによってキャニングされ、一体化されてなるハニカム構造コンバーター。

13. 隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する請求項1乃至10の何れか1項に記載のハニカム構造体を成形するハニカム構造体の成形方法であつて、前記Y方向が重力方向となるよう押出成形することを特徴とするハニカム構造体の成形方法。

図1(a)

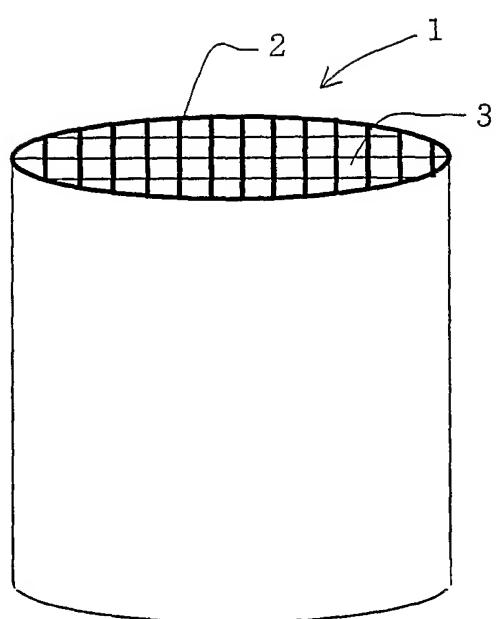


図1(b)

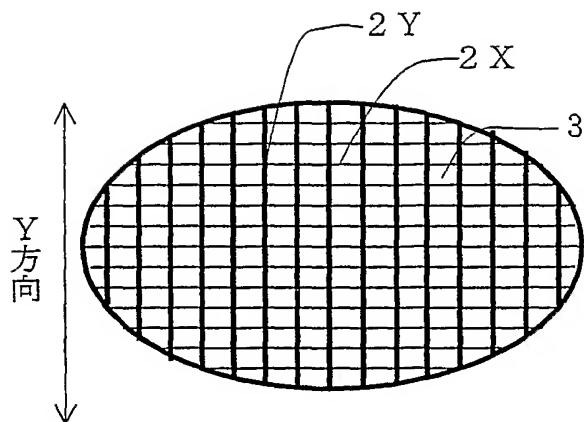


図3

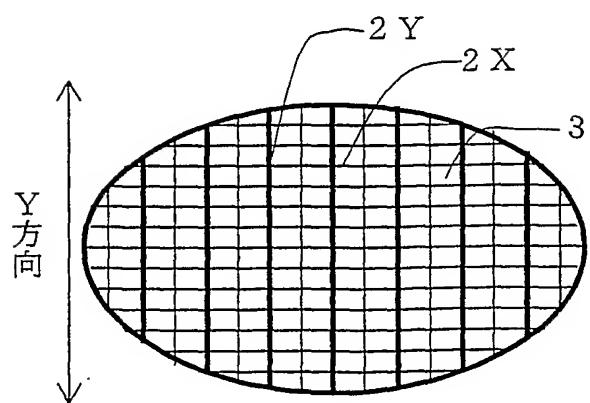


図2(a)

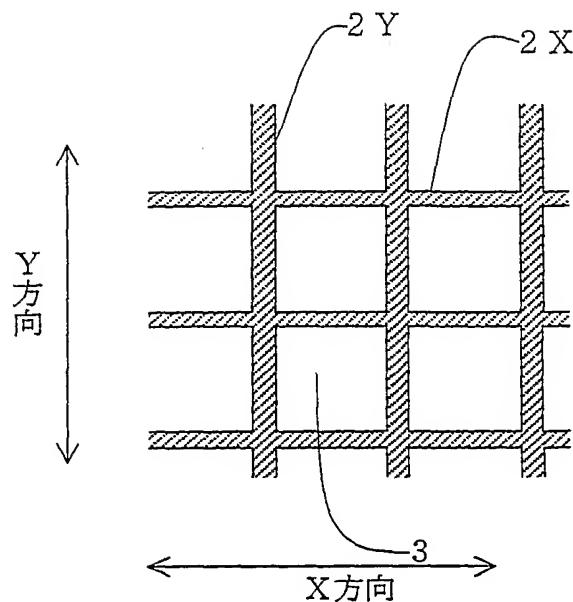


図2(b)

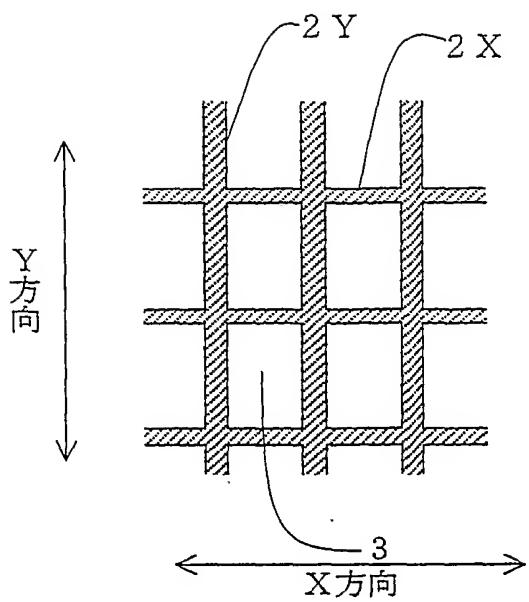


図2(c)

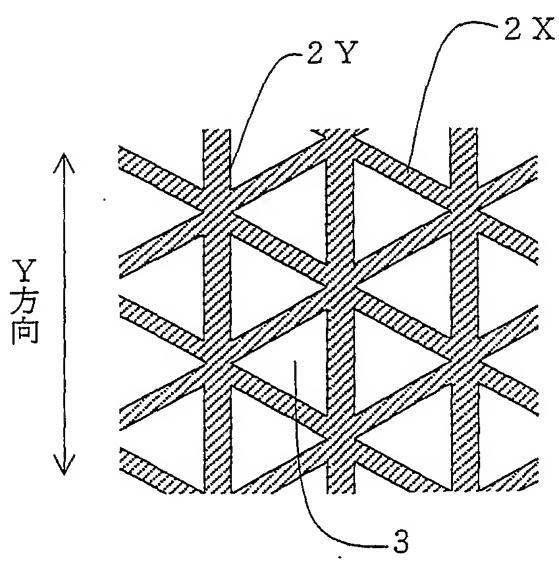


図2(d)

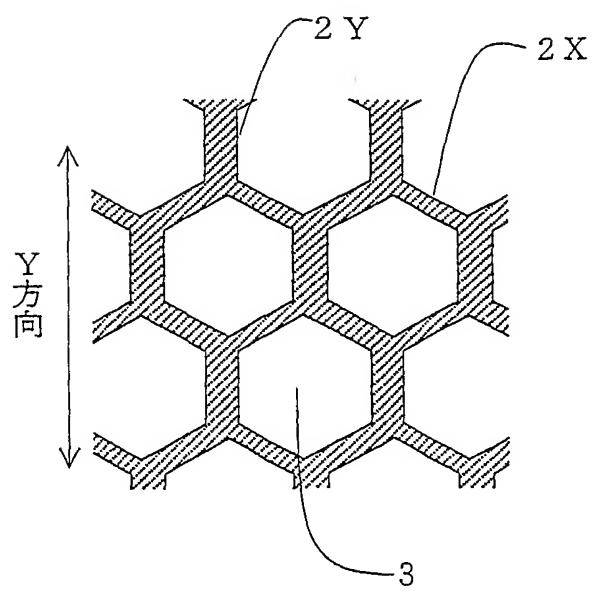


図5

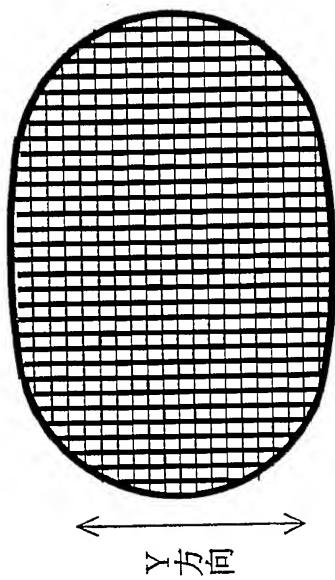


図4

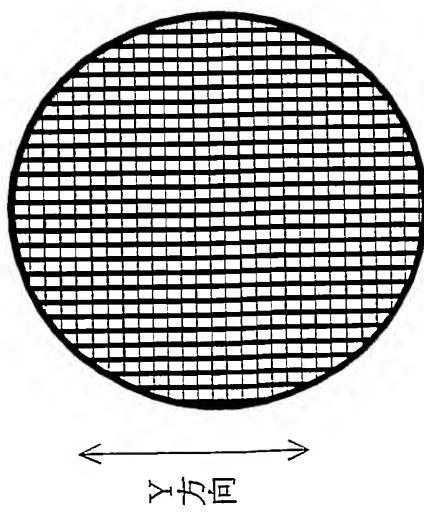


図6

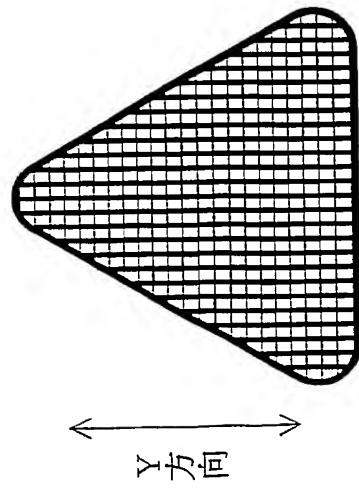
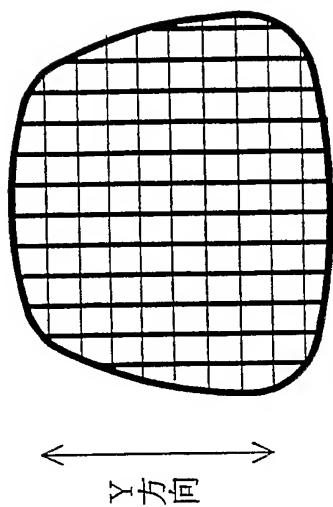


図7



4/11

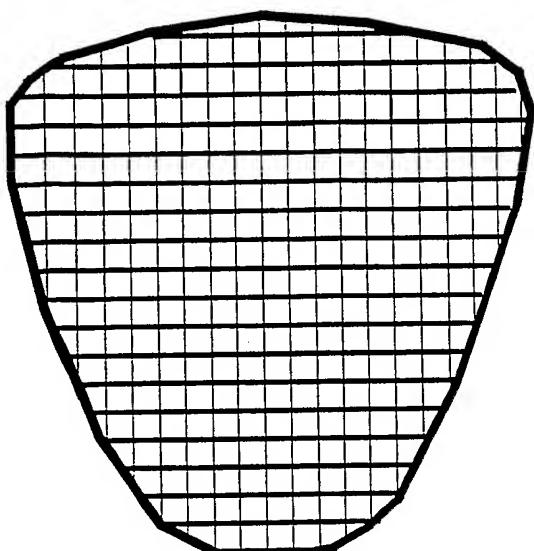


図9

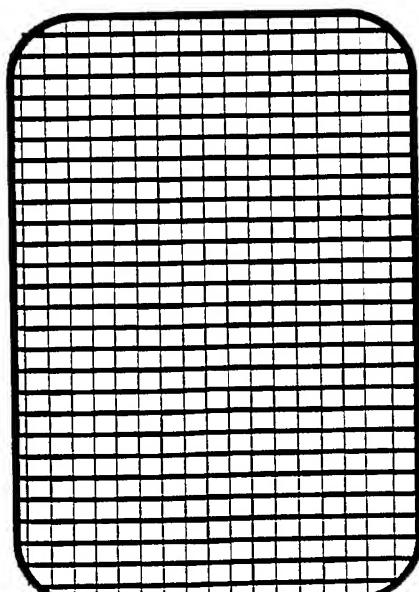
 \longleftrightarrow
Y 方向

図8

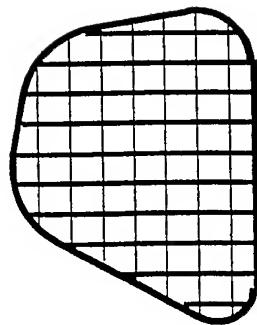
 \longleftrightarrow
Y 方向

図10

 \longleftrightarrow
Y 方向

図11(a)

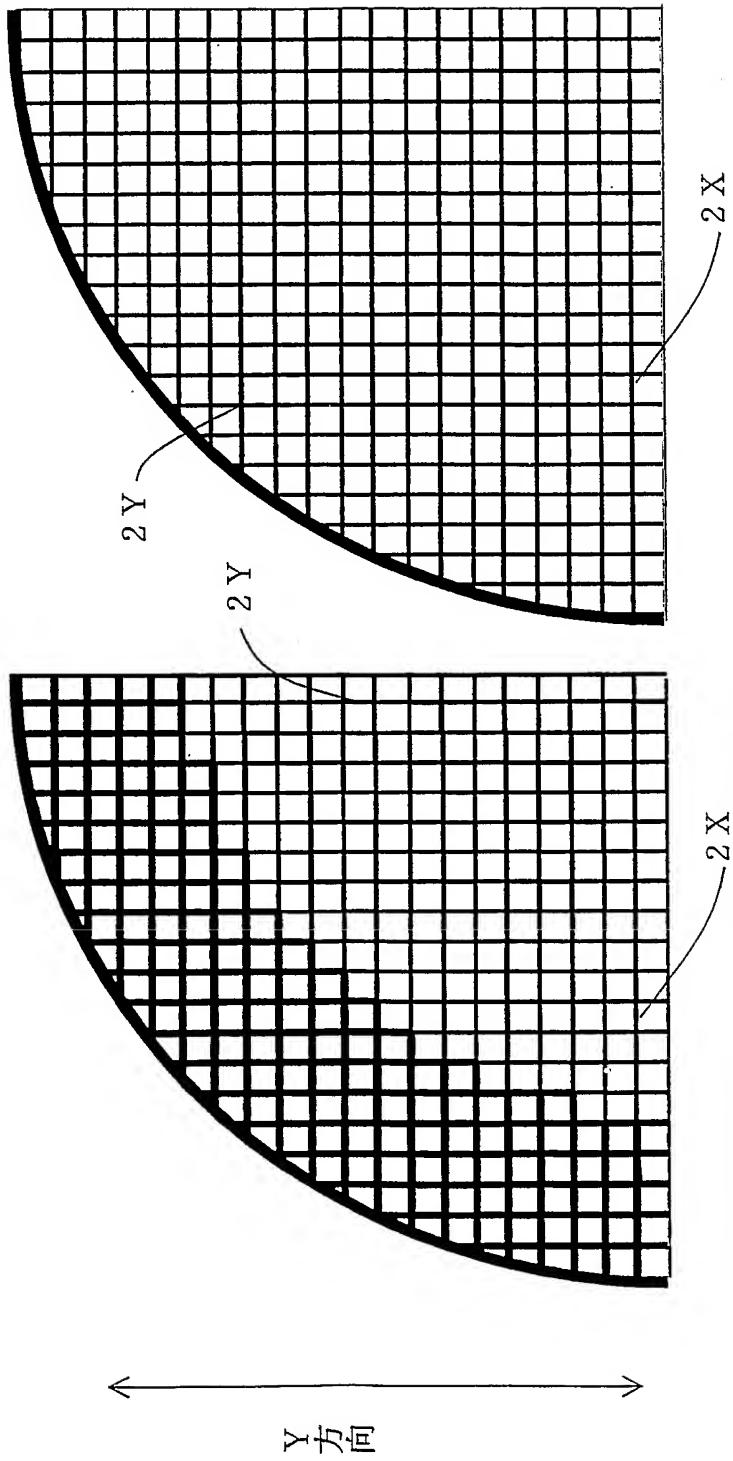


図12

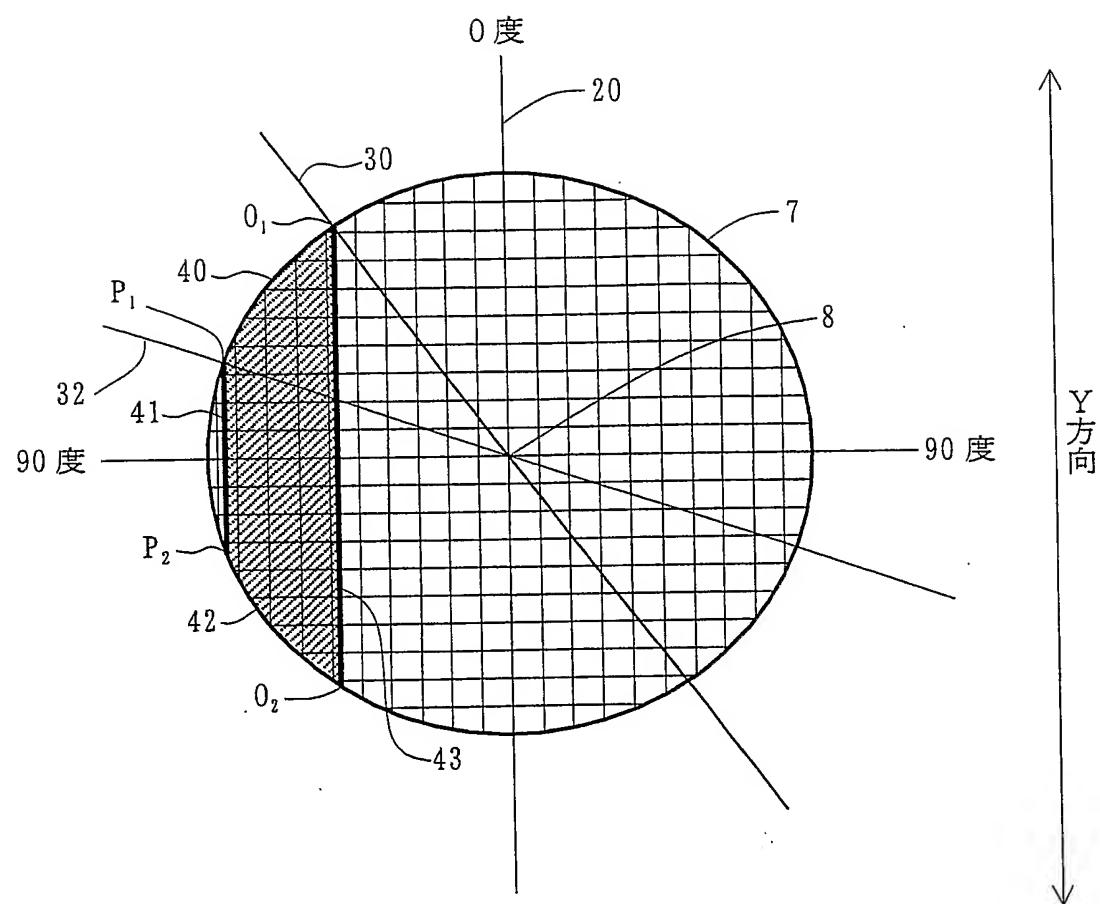


図13

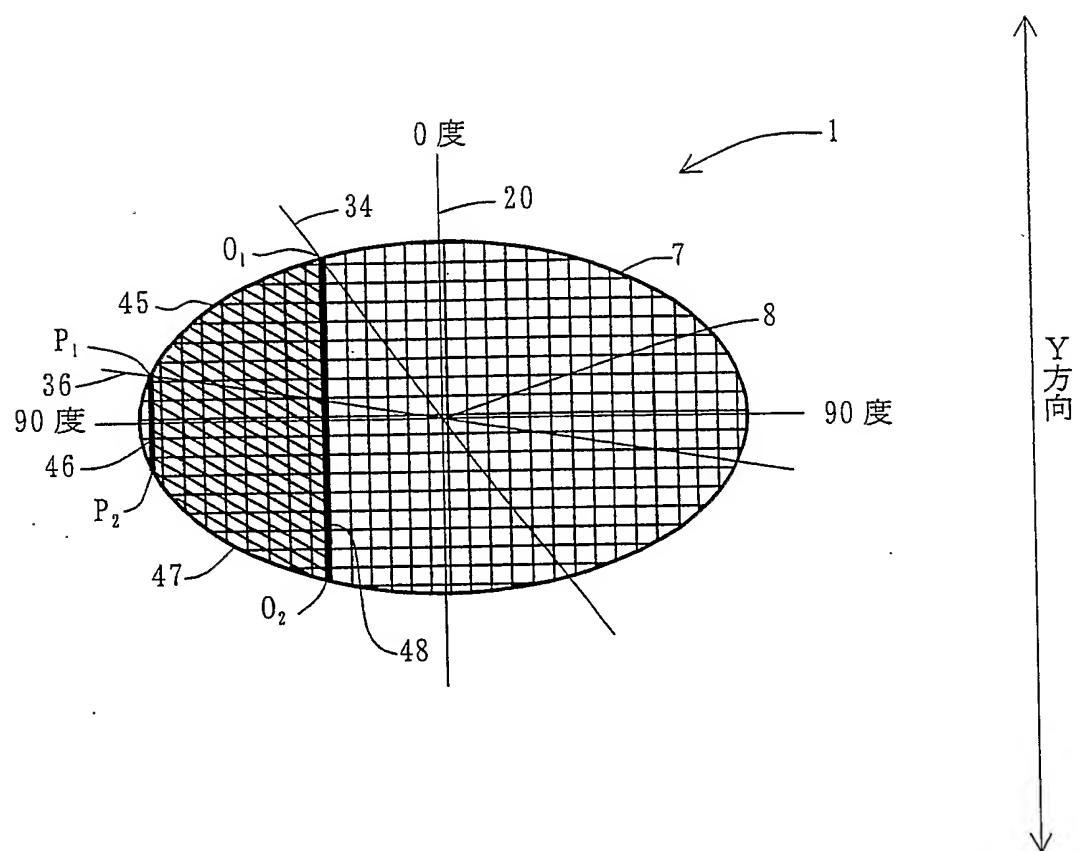
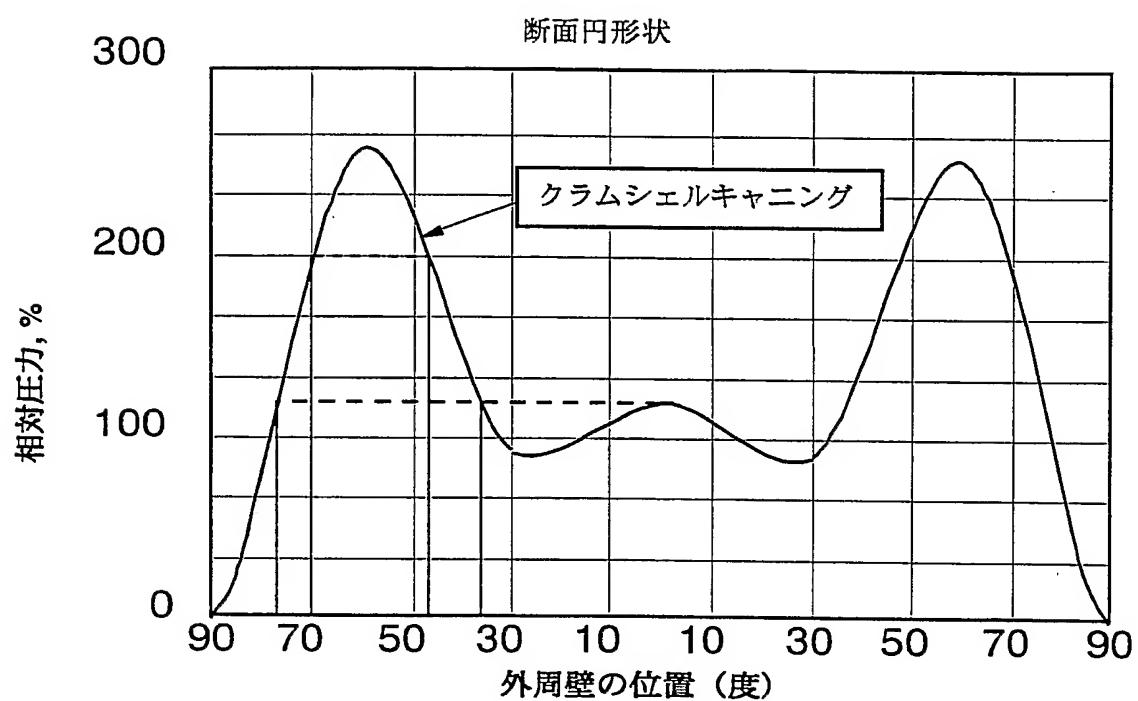


図14



9/11

図15

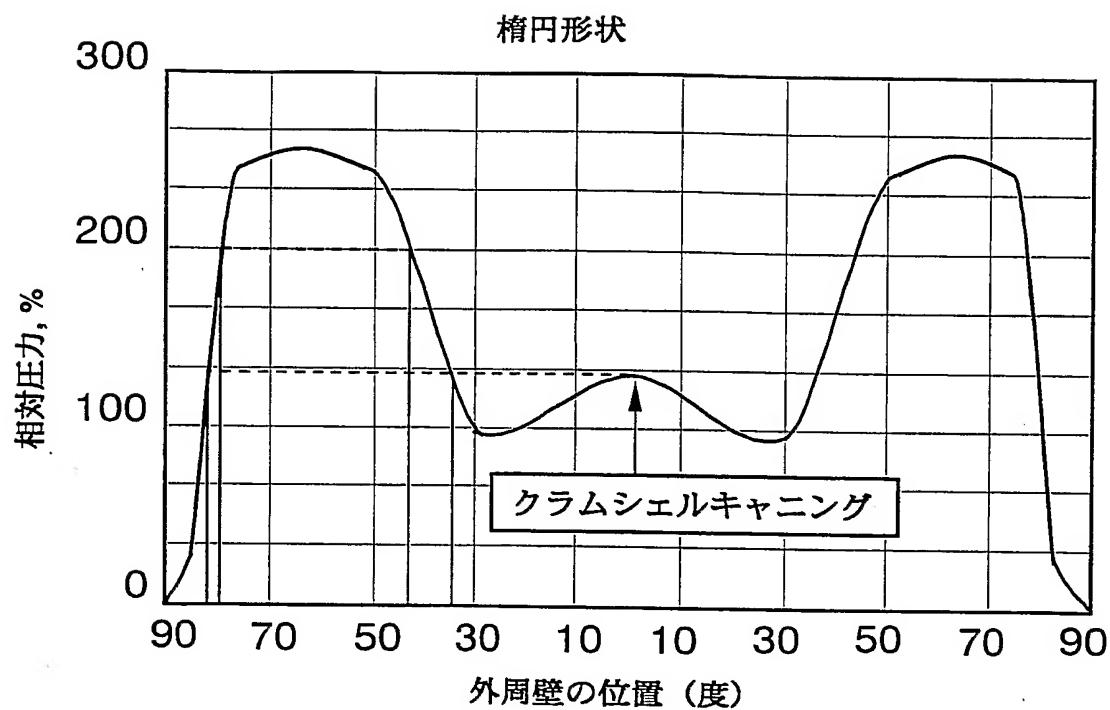


図16

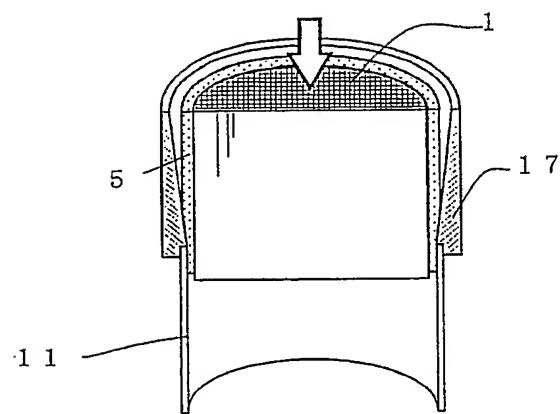


図17

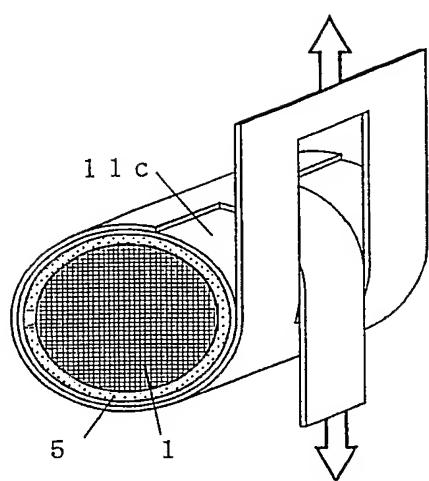
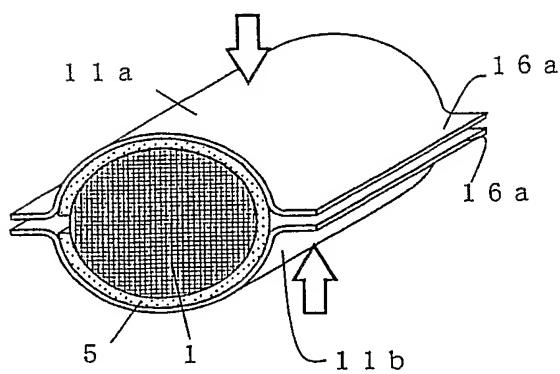
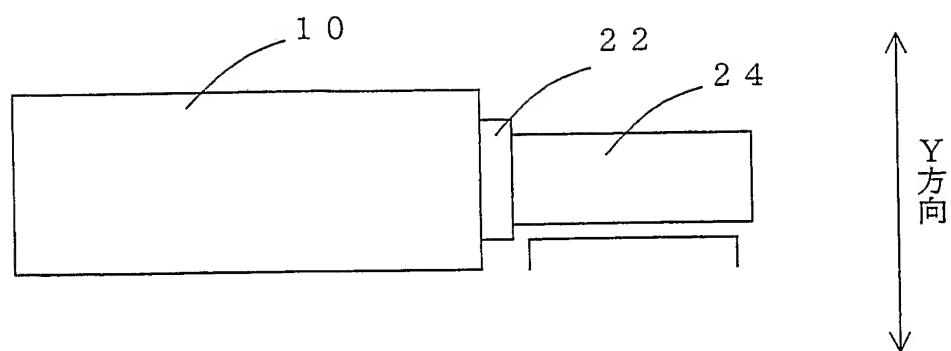


図18



11/11

図19



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F01N3/02, B01D39/20, B01D53/94, B01D46/00, B28B3/20,
B01J35/04, F01N3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F01N3/02, B01D39/20, B01D53/94, B01D46/00, B28B3/20,
B01J35/04, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-204500 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 08 August, 1995 (08.08.95),	1, 2, 4-7, 11-13
Y	Par. No. [0010]	3, 8
A	(Family: none)	9, 10
X	JP 62-114633 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 May, 1987 (26.05.87),	1, 2, 4-7, 11-12
Y	Fig. 1	3, 8
A	(Family: none)	9, 10, 13
Y	JP 9-155189 A (Nippon Soken, Inc.), 17 June, 1997 (17.06.97), Column 2, line 8 (Family: none)	3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 November, 2002 (26.11.02)Date of mailing of the international search report
10 December, 2002 (10.12.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08591

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 55-147154 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 15 November, 1980 (15.11.80), Fig. 2 (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' F01N 3/02, B01D 39/20, B01D 53/94, B01D 46/00
B28B 3/20, B01J 35/04, F01N 3/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' F01N 3/02, B01D 39/20, B01D 53/94, B01D 46/00
B28B 3/20, B01J 35/04, F01N 3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-204500 A (パブコック日立株式会社), 1995. 08. 08, 段落0010 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7, 11-1 3
Y		3, 8
A		9, 10
X	JP 62-114633 A (松下電器産業株式会社), 1987. 05. 26, 第1図 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7, 11-1 2
Y		3, 8
A		9, 10, 13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 11. 02

国際調査報告の発送日

10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 貴志

3T 9719

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	J P 9-155189 A (株式会社日本自動車部品総合研究所), 1997. 06. 17, 第2欄, 第8行 (ファミリーなし)	3
Y	J P 55-147154 A (日本特殊陶業株式会社), 1980. 11. 15, 第2図 (ファミリーなし)	8